

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

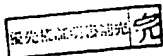
- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

優先権主張
1973年10月10日
405,052
1974年4月25日
463,988
1974年4月26日
464,299
以上3件、アメリカ合衆国



① 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願
(C)

昭和49年10月9日

特許庁長官 斎藤英雄殿

1. 発明の名称

接触変換方法

2. 発明者

住所 アメリカ合衆国デラウェア州ニューアーク・バーナード
ストリート6番

氏名 アラン・ローダー

3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケット
ストリート1007番

名称 イー・アイ・デュボン・ド・ネモアース・アンド・コン
パニー

代表者 エイ・エヌ・リーディ

国籍 アメリカ合衆国

4. 代理人

住所 東京都千代田区麹町3丁目2番地(相互第一ビル)

〒102 電話 (261) 2022

氏名 (6256) 山下 白

① 特開昭 50-78567

④ 公開日 昭50.(1975) 6.26

② 特願昭 49-116771

② 出願日 昭49.(1974) 10. 9

審査請求 未請求 (全15頁)

庁内整理番号 6514 4A

6415 4A

6514 4A

6514 4A

⑤ 日本分類

130A11

130G11

130G112

130G113

⑤ Int.Cl?

B01D 53/34

B01J 23/64

B01J 23/58

F01N 3/00

明 細 書

1. 発明の名称 接触変換方法

2. 特許請求の範囲

一般式 ABO_3 を有しそして B カチオン部位の /
% ~ 50 % が白金金属のカチオンにより占めら
れている灰チタン石結晶構造を有する金属酸化
物である触媒を、酸素、水素、一酸化炭素、炭
化水素および窒素酸化物から選ばれた少くとも
1 種の酸化性成分および少くとも 1 種の還元性
成分を含有するガス流に反応条件下に接触させ
てそれらの成分を水、二酸化炭素、窒素および
アンモニアの少くとも 1 種に変換させるにあた
り、前記 B カチオン部位が次の組成上の特徴す
なわち

- (a) 非白金 B カチオン部位の少くとも 5 % が第
一原子価で存在する金属によつて占められそし
て非白金 B 部位の少くとも 5 % が第二原子価で
存在する同一金属により占められていること、
(b) 白金金属が白金、パラジウムまたはロジウ
ムであること、

(c) 非白金 B 部位の主要割合がアルミニウムイ
オンにより占められていること、および

(d) 非白金 B 部位が本質的に 3 価の鉄、コバル
トまたはニッケルよりなるイオンにより占めら
れていること

の少くとも一つの特徴を有しているものである
ことを特徴とする方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、灰チタン石 (ペロブスカイト) 結
晶構造を有しそして白金金属を含有する触媒化
合物を包含する方法に関する。

近年、化学反応特に空気中の揮発性炭素化合
物の部分的または完全酸化そして窒素酸化物の
還元のための改善された触媒の開発に多大の努
力が払われてきた。そのような触媒の必要性は、
有機化学薬品の製造、産業過程による大気汚染
の減少および内燃機関からの排ガスによる大気
汚染の減少において見出されている。例えば内
燃機関中での硝酸の生成および使用においては、
窒素酸化物が生成される。塗装、ドライクリー

ニング、溶媒脱脂および溶媒抽出のような過程からの揮発生の煙（ヒューム）中に炭化水素が存在しており、これはまた内燃機関の排ガスの成分でもある。そのような排ガスはまた揮発性炭化水素の部分酸化生成物例えばアルデヒド、ケトンおよびオレフィンを、発癌性およびそうでなくても健康に有害な物質と共に含有しうる。そのような揮発性炭化水素およびその部分酸化生成物は、窒素酸化物と作用して光化学スモッグの原因となる。同様に、一酸化炭素は産業プラントからの排ガスおよび内燃機関の排ガスの共通成分である。一酸化炭素は、それが無臭であり且つ高度に有毒であるが故に、特に望ましくない大気汚染物質である。

大気中に入ってくるそのような有毒物質の量を減少させるための高度に満足すべきことが見出されている方法は、気体混合物の成分が相互作用して毒性物質を酸化または減少させる温度を低下するような触媒組成物に有毒物質を含有する気体混合物を接触させることである。

これらの成分を水、二酸化炭素、窒素およびアンモニアの少なくとも1種に変換させる改善方法を提供するものであり、而してBカチオン部位が次の組成上の特徴すなわち

- 非白金Bカチオン部位の少なくとも1種が第一原子価状態で存在する金属によつて占められそして非白金B部位の少なくとも1種が第二原子価状態で存在する同一金属により占められていること、
 - 白金金属が白金、パラジウムまたはロジウムであること、
 - 非白金B部位の主部分がアルミニウムイオンにより占められていること、そして
 - 非白金B部位が本質的に3価の鉄、コバルトまたはニッケルよりなるイオンにより占められていること
- の少なくとも一つを有しているものである。

本発明により触媒作用される方法は、水素、一酸化炭素、炭化水素および内燃機関排ガスの酸化可能成分を含めてその他の炭素含有化合物

通常は貴金属または遷移金属を含む金属および金属酸化物の無数の組合せがそのような方法における触媒として使用するために提案されている。その群に包含されるものは、灰チタン石結晶構造を有する自動車排ガスの精製に対して提案されている触媒例えば希土類金属コバルタイトがある。

希土類コバルタイトおよび類似の組成物は以前に知られている物質に比べて利点を示すけれども、種々の反応条件下における長時間安定性と組合された酸化および還元反応に対する高い触媒活性を示す触媒組成物に対する必要性が依然として存在している。

本発明は、反応条件下に、一般式 ABO_3 および灰チタン石結晶構造を有ししかもBカチオン部位の約1/3ないし2/3が白金金属のカチオンにより占められている金属酸化物である触媒と酸素、炭化水素および窒素酸化物から選ばれた少なくとも1種の酸化性成分と少なくとも1種の還元性成分とを包含する気体流れを接触させてこ

の酸化を包含する。この方法中に往々にして存在する他の炭化水素としては、炭素、酸素、硫黄、窒素および水素の1種またはそれ以上よりなる部分を有するそれらの置換体があげられる。そのような化合物はまた産業過程からの煙および内燃機関排気に一般的に見出される。

この方法の還元性成分は、酸素、窒素酸化物および内燃機関の排ガスの還元性成分の1種またはそれ以上でありうる。本明細書中に使用した場合の「窒素酸化物」なる表現は、亜酸化窒素、一酸化窒素、二酸化窒素、四酸化二窒素および例えば硝酸の製造および使用からの排ガス中および内燃機関の排ガス中に存在しうるような窒素の高級酸化物を包含する。これら窒素酸化物はしばしば集合的に NO_x (式中 x は 0.5 より大でありそして通常は $1 \sim 2$ の間である) として言及される。

本発明における酸化過程としては、二酸化炭素および水を生成する炭化水素と酸素との完全反応および二酸化炭素、水および窒素ガスを生

成する炭化水素と酸化窒素との反応があげられる。炭化水素と酸素との反応は、特に煙蒸気減少のために魅力的であり、他方炭化水素燃料および硝酸生成からの煙の反応は、二酸化炭素、水および窒素ガス生成によるそのような煙の完全な減少のために容易に使用することができる。一酸化炭素と酸素との反応は、二酸化炭素生成の結果を与えるが、他方一酸化炭素と窒素酸化物との反応は、二酸化炭素および窒素ガスの生成を生ずる。

自明のように、窒素酸化物は水素、一酸化炭素、炭化水素またはその他の存在成分との反応において還元されて窒素ガスまたはアンモニアを生成する。

酸化性または還元性成分として内燃機関排気ガスの成分を使用する触媒的過程は、前記の化学反応および炭化水素の部分酸化生成物を包含する同様の反応のいずれかを包含しうる。

本発明によつて触媒作用される内燃機関排気ガスの成分の関与する特定の過程は、存在する成

分に依存し、そして排気ガスによる大気汚染の減少の実際効果はこれら成分の相対的な量に依存する。すなわち、比較的多量の酸素と共に一酸化炭素および炭化水素を含有する排気ガス成分は、一酸化炭素および炭化水素を二酸化炭素に変換させるように反応する。充分に大過剰の酸素（通常、存在する一酸化炭素との化学量論的反応に要求されるよりも少くとも約1多過剰の酸素そして好ましくは2多以上過剰の酸素）があれば、一酸化炭素の二酸化炭素への変換は実質的に完全である。排ガス中のそのような過剰の酸素は、便利には、内燃機関を比較的高い空気／燃料比で操作するかまたは触媒反応器にそれを送る前に排ガス中に補助空気を導入することによつて得られる。また窒素酸化物および比較的大量の二酸化炭素および炭化水素を含有する排ガスの成分は、相互に作用して窒素酸化物を窒素に変換する。充分に大過剰の一酸化炭素（通常酸素との化学量論的反応に要求されるよりも少くとも約0.5多過剰の一酸化炭素そし

て好ましくは少くとも1多以上過剰の一酸化炭素）を使用する場合には、窒素酸化物の窒素への変換は実質的に完全である。そのような排ガスは、便利には、内燃機関を比較的低い空気／燃料比で操作するかまたは排ガスを補助空気を添加することなしに触媒反応器に送ることによつて得られる。

排ガス中の適当濃度の酸素、窒素酸化物、一酸化炭素および炭化水素は充分な程度の窒素酸化物の窒素への、そしてまた一酸化炭素の二酸化炭素への変換を生ぜしめることが認められている。例えば窒素酸化物および一酸化炭素の分別的変換は、実質的には、それらの反応炭化水素に対して要求されているものに近い量の酸素および一酸化炭素を含有する気体混合物と同一でありうる。約2多過剰酸素および約1多過剰一酸化炭素の間の比率で酸素と一酸化炭素とを含有する気体混合物に関して、通常窒素酸化物と一酸化炭素の同一多の変換が得られる。

本発明によつて触媒作用される方法は、一

般に、気体混合物中の少くとも1種の酸化性または還元性成分の濃度が気体混合物を触媒金属酸化物に接触させた場合に少くとも10多だけ減少するような条件下に行われる。好ましくはこの条件は、少くとも1種の成分の濃度が少くとも約50多だけ減少するようなものである。そしてより好ましくはそれは、成分の少くとも1種の濃度が少くとも80多だけ減少するような条件下である。実質的に完全な変換を実験的な温度において、多くの気体混合物および触媒金属酸化物を使用して得ることができる。例えば約95多以上の変換を約200～400℃の間の温度で得ることができる。ある触媒金属酸化物およびある気体混合物例えばプロペンおよびメタンのような炭化水素と酸素との混合物を使用の場合には、約10多以上の成分濃度を減少させるためには、約500℃以上の温度が必要であろう。

それらの混合物を触媒金属酸化物と接触させた場合の気体の相互作用の速度および程度は、

より高温における気体と金属酸化物との接触、微細分割金属酸化物の不活性支持体上への分散、全空間速度の減少および気体混合物中の乱流の増大を含む当該技術分野で認められている技術によつて増加させることができる。

これらの過程は、典型的には触媒金属酸化物に接触させた気体混合物中の成分の全変換によつて生成される水、二酸化炭素、窒素および/またはアンモニアの少くとも約50%そして往々にして少くとも約80%の生成を与える。すなわちこれらの過程は、一般には、炭化水素の中間酸化生成物（例えばアルコール、アルデヒド、ケトンおよび酸）の有意量を生成しない。

本発明の方法において使用される金属酸化物触媒は、一般的実験式 ABO_3 の酸化物であるが、これは灰チタン石結晶構造中のA部位およびB部位を占める二つの異なるタイプの金属のカチオンの実質的に同数を含有している。理想的な灰チタン石構造においては、そのような酸化物は適当な相対的サイズおよび配位性のカチオ

ンを含有しており、そして単位立方体の隅がより大なるA部位カチオン（これはそれぞれ1/2個の酸素原子に配位している）により占有され、この立方体の中心がより小さいB部位カチオン（これはそれぞれ6個の酸素原子に配位されている）により占有されそしてその立方体の面が酸素原子により占められているような立方晶系結晶形を有している。この基本的立方晶系結晶構造の変形およびひずみ形が灰チタン石または灰チタン石様であると一般に考えられている物質中で知られている。灰チタン石および灰チタン石様金属酸化物の立方晶系結晶構造のひずみ形としては、菱面体晶系、斜方晶系、擬立方晶系、正方晶系および擬正方晶系があげられる。

本発明において使用される化合物は、結晶構造のB部位中に少くとも二つの異なる金属のカチオンを含有している。B部位金属の少くとも一つは白金族の金属である。これらは周期律表第8族の第2および第3長周期の元素であつて、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウ

ム、パラジウムおよび白金が包含される。更にB部位金属の少くとも一つは、約0.4~1.4オングストロームのイオン半径を有する白金族ではない金属である。

本明細書中に使用されている灰チタン石化合物のA部位中に存在する特定金属は、B部位金属程臨界的ではない。A部位金属の最も重要な性質は、これらカチオンの半径である。灰チタン石結晶構造におけるイオン半径の重要性は、多くの著者例えばクレープス氏によつて、

[Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry]

[マックグロウヒル社発行(1968)]に論じられている。結晶構造が球形イオンの充填によつて形成されていると仮定すると、次の関係すなわち

$$R_A + R_O = \sqrt{2} (R_B + R_O)$$

(式中 R_A 、 R_B および R_O はA部位金属、B部位金属および酸素イオンそれぞれのイオン半径であり、そして $\sqrt{2}$ は許容度因子である)を導くことができる。正方晶系灰チタン石結晶構造は、通

常 $\sqrt{2}$ が約0.9~1.0の間の場合には単純な三成分化合物において得られる。ひずんだ灰チタン石型構造は、通常 $\sqrt{2}$ が約0.8~0.9の間の場合に得られる。灰チタン石型構造は、本発明のより複雑な化合物においては、この理想像から広く逸脱しても得ることができ、これら化合物が0.8~1.0の間の許容度因子 $\sqrt{2}$ と合致されるよりも一層大きいまたは一層小さい半径を有しているイオンの小割合を含有している場合には特にそうである。イオン半径はシャノン氏等によつて Acta Cryst. B 26, 1045 (1970) および B 25 925 (1969) 中で表示されている。

A部位の金属は、周期律表第1A、1B、2A、2B、3B族、ランタニド希土類金属（原子番号58~71）およびアクチニド希土類金属（原子番号90~104）からのものでありうる。

1価の原子価を有するこれら化合物中のA部位金属は、第1Aおよび1B族からの金属である。好ましくは、それらはセシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウムまたは銀であり、そして

より好ましくはそれらはカリウムまたはナトリウムである。

同様に、原子価2を有するA部位金属は、第2A, 2B, 4A族およびタイプRE(II)Oの酸化物を生成するランタニド希土類金属からのものである。好ましくはそれらはバリウム、ストロンチウム、カルシウムまたは鉛であり、そしてより好ましくはそれらはストロンチウムまたはバリウムである。

同様に3の原子価を有するA金属は、第3Bおよび5A族およびランタニドおよびアクチニド希土類金属からのものである。好ましくはそれらはランタンまたはランタニド希土類金属混合物（例えば約半分のセリウム、1/3のランタン、1/6のネオジミウムおよび少量の原子番号58〜71の残りの金属を含有する混合物または、そのセリウムの大部分が除去された同様の混合物）であり、この混合物は本明細書においては記号REで示される。

本触媒のB部位カチオンの1/5〜50%は少

くとも1種の白金金属のイオンである。ルテニウム、オスミウム、ロジウムおよびイリジウムは灰チタン石結晶構造中のタイプBカチオン部位のすべてを占有することはできるが、しかしこの部位の20%以上がこれら金属により占められた場合にもそれ以上の触媒的利点は達成されない。約1%以下の白金金属イオンの包含によつてはほとんど触媒的利点は達成されない。パラジウムおよび白金イオンは、ルテニウム、オスミウム、ロジウムおよびイリジウムイオンよりも大であり、そして一般には、灰チタン石構造を保持しつつABO₃型の結晶性酸化物のタイプB部位の約10%未満をこれら金属のイオンで占めることができる。パラジウムは典型的には2価であり、ロジウムは典型的には3価であり、ルテニウム、イリジウムおよび白金は典型的には4価であり、そしてオスミウムはこれら化合物においては4, 5, 6または7の原子価を有する。それらの鉱石の部分精製によつて得られた白金金属混合物もこれら化合物においては

有用である。

ルテニウムを含む本発明の金属酸化物は、窒素酸化物の還元のための触媒として特に有用である。それらは通常これら酸化物をアンモニアの代りに無毒性化合物（例えば窒素）へ還元するにつれて触媒作用する。ルテニウムを含有するそのような酸化物は、一般に多分ルテニウム酸化物のより低い揮発性の故に、オスミウムを含有する類似化合物よりもより安定でありそしてまたオスミウム化合物の一般的により大なる毒性の故に一層好ましい。白金およびパラジウム含有金属酸化物は炭素化合物の二酸化炭素への完全な酸化のための触媒として特に有用である。

本触媒のB部位金属の約50〜99%を構成する非白金金属は、それぞれ任意の量で存在しうるし、そしてこの化合物の灰チタン石結晶構造に関して矛盾のない任意の原子価を有することができる。すなわち、それらは1〜7の原子価を有していることができ、そしてこれら

は周期律表第1A, 1B, 2A, 2B, 3A, 3B, 4A, 4B, 5A, 5B, 6B, 7B および8族またはランタニドおよびアクチニド希土類金属からのものでありうる。

すなわち1の原子価を有するB部位に対する非白金金属は、第1Aおよび1B族からでありうる。好ましくはそれらはナトリウム、銀または銅である。2の原子価を有する非白金B部位金属は第1B, 2A, 2B, 3B, 6B, 7B および8族からでありうる。好ましくはそれらはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、クロミウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルまたは銅である。3の原子価を有する非白金B部位金属は第3A, 3B, 4B, 5A, 5B, 6B, 7B および8族およびランタニドおよびアクチニド希土類金属からでありうる。好ましくはそれらはランタン、ランタニド希土類金属、アルミニウム、クロミウム、マンガジ、鉄、コバルトまたはニッケルである。4の原子価を有する非白金B部位金属は第4A, 4B, 5B, 6B, 7B および8族からでありうる。好ましくはそれらはチタン、錫、バナジウム、クロミウム、モリ

ブデン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルまたはレニウムである。5の原子価を有する非白金B部位金属は第5A, 5B, 6B および7B 族からでありうる。好ましくはそれらはアンチモニー、ニオブウム、タンタル、バナジウムおよびレニウムから選ばれる。6および7の原子価を有する非白金B部位金属は好ましくはタングステン、モリブデンまたはレニウムである。

1〜7の種種の原子価にある好ましいものとして示された非白金B部位金属は次の理由の一つまたはそれ以上の故に好適なものである。

- (1) それらのイオンサイズ、それに相当して灰チタン石結晶構造の生成が容易であり且つ安定性が大きいこと。
- (2) それらが1原子価以上の状態である灰チタン石結晶構造中に存在するそれらの能力
- (3) 金属酸化物化合物中でのそれらの一般的に高い触媒活性および/または選択性
- (4) それらのより大なる豊富性および相当する一般により低いコスト、または
- (5) 灰チタン石結晶構造中におけるそれらの安定性。

このタイプのある種の化合物は、第一義的に1価であるかまたは1価状態でのみ灰チタン石結晶構造中に知られている非白金B部位金属を含有している。この群の金属は、

1価 リチウム、ナトリウム、銀
2価 マグネシウム、カルシウム、ストロンチ

ウム、バリウム

3価 アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ランタン、イットリウムおよびネオジウム

4価 ジルコニウム、ハフニウム、トリウム、ゲルマニウム、錫

5価 アンチモニー、タンタル

6価 タングステン

本発明の一態様においては、非白金B部位の大部分（例えば少なくとも3の多そして好ましくは4多またはそれ以上）がアルミニウムである。アルミニウムは、本態様の化合物においては主要部分として存在させることができ、その触媒活性に比較的わずかしき減少を与えない。アルミニウムはまた灰チタン石結晶構造に触媒の適用における高度の温度安定性および耐久性をも与える。

このタイプの化合物の別の一群は可変原子価を示す非白金B部位金属を含有しており、すなわちこれは一つの灰チタン石においては第一原

子価において、そして第二の灰チタン石化合物においては第二原子価において知られている。1または2原子価単位区分で異なっている二つの原子価状態で灰チタン石結晶構造中に知られているそのような金属は次のものである。

1価と2価 銅

2価と3価 スカンジウム、サマリウム、イットリウム

2価と4価 鉛

2価、3価および4価 クロミウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよびセリウム

3価と4価 チタニウム、プラセオジウム

3価、4価および5価 バナジウム

3価と5価 ビスマス、ニオブウム

4価と6価 モリブデン

4価、5価および6価 レニウムおよびウラニウム

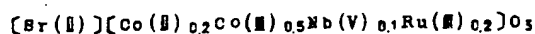
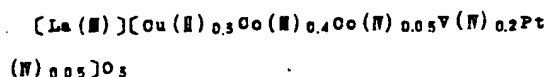
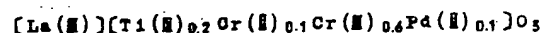
このタイプの化合物はその様な可変原子価非白金金属特に22〜29の原子番号を有する遷移金属すなわちチタニウム、バナジウム、クロ

ニウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅の1種、そして好ましくは2種またはそれ以上を含有することができる。特に好ましいものは鉄、コバルトおよびニッケルである。これらの金属は容易に入手可能であり、そして灰タタン石結晶構造中に1原子価単位で増加する異なつた2または3個の原子価で存在しうる。本発明の一態様においては、非白金タイプB金属の主要部分は好ましくは単一原子価のそのような金属である。例えば本質的には3価状態のコバルトそして少量のルチウムおよび/または白金よりなるタイプBカチオンに特徴づけられる灰タタン石タイプ構造である。

少なくとも1種の非白金B部位金属が二つの原子価で存在しているこれら触媒は、本発明の他の好ましい態様を構成する。そのような金属酸化物は成分金属の各々がただ一つの原子価で存在している同様な化合物に比して触媒として増大した活性を有している。これはおそらく非白金B部位の少なくとも50%が第一原子価の

可変原子価金属によつて占められ、そして非白金B部位の少なくとも約5%が第二原子価の同一金属により占められた場合に可変原子価金属の存在から生ずるそれらの結晶構造全体にわたつての強化された電子移動性の故であろう。この原子価は好ましくは1単位だけ異なっているが、しかしある金属例えば鉛およびミオビウムに関しては、2単位だけ異なっている。非白金B部位の主要部分は可変原子価金属により占められているのが好ましい。

単一のA部位金属およびB部位（これは2種または数種の原子価における灰タタン石構造でありうる）中少なくとも1種の金属イオンを含有する本発明の化合物は化合物の原子価平衡の容易な調整を可能ならしめる。化合物の異なる原子価形態の量は金属全原子価荷数が存在する酸素の全原子価荷数と等しくなるように調整することができる。そのようにバランスされた化合物の例としては次のものがあげられる。



同様に、可変原子価金属は、約25%までの金属または酸素の欠損が正確な ABO_3 化学量論的比を圖書するような場合にも灰タタン石結晶構造の生成を可能ならしめる。

本発明において使用される触媒化合物は化合物の自発的形態を可能ならしめるような温度で金属酸化物、金属水酸化物、金属および/または金属塩を十分な時間加熱することによつて製造することができる。加熱される物質の混合物は好ましくは加熱の前に微細に分割され且つ緊密に混合されており、そして加熱期間の間数回、いずれかの慣用技術で完全に粉砕および混合される。その理由はこれらの化合物は多くの場合出発物質または潜在的中間体物質いずれかの溶融をなし、^{（溶融）}原子によつて生成されるのであり、そして反応生成物による未反応粒子のコーティングを受けやすいからである。これら触媒化合物

の有意量の生成に必要な加熱時間および温度は形成される特定の組成物に依存するが、必要時間は高温においては通常一層短い。約800℃以上の温度が通常これら化合物の生成に適当であるが、しかし時々の中間体粉砕および混合を行ないつつ数時間ないし数日の焼成時間を使用した約900℃以上の温度が通常好ましく、そして1000℃~1500℃の温度も使用できる。

本発明の化合物を生成するにあつては、出発物質の化学量論的混合物を好ましくは空気またはその他の酸素含有気体混合物中で加熱する。

本明細書記載の化合物は例えば流動床反応系における自由流動性粉末の形かまたは触媒と反応成分気体との間に有効な接触を与える成形構造物の形の触媒として使用することができる。そのような触媒構造物は少量（例えば約50%未満）または大量（例えば約50%以上~約98%）の触媒的に不活性な物質を含有しうる。これら不活性物質は触媒化合物をその表面に第一的に有するかまたは多かれ少なかれ全体に均一

に分散させた多孔性または固体状のいずれかでありうる。例えば粉末化合物はそれらが全体にわたって分散されている多孔性触媒ペレットに成形することができる。

本明細書記載の触媒組成物を含有する押出成形ペレット触媒構造物を成形するにあつて使用するに特に有用な分散剤-結合剤は高濃度のアルファ-アルミナ/水加物である。

本発明に使用される化合物は、好ましくは適当な耐火性支持体上の被膜の形で触媒として使用される。

特に有用な耐火支持体は、米国特許第3254027号、同第2338995号および同第3397154号各明細書記載のアルミナセラミックスである。

これらの化合物はいくつかの方法で適当な支持体上に適用することができる。例えば支持体構造物を適当な塩混合物の溶液に浸し、乾燥させそしてこの含浸支持体を触媒構造物を生成させるに充分な温度および充分な時間焼成することによつて充分に高い膜度を有しかつ非反応性

の支持体上にそれを形成させることができる。あるいはまた、これらの化合物を予め生成させ、そして場合によりこれまた触媒物質でありうる希釈剤を含有しうるスラリー中で支持体に適用することができる。

本発明中に使用されている金属酸化物は高温で安定であり且つ耐久性があり、そして炭化水素および一酸化炭素の酸化そしてまた窒素酸化物(NO_x)および一酸化炭素の窒素および二酸化炭素への反応を触媒作用するに特に有効である。それらは加鉛ガソリンを使つて操作されている内燃機関からの排気ガス中に存在している鉛化合物によつて毒作用をうけない。この方法を内燃機関の排気からの有毒成分除去に使用する場合には、この触媒は好ましくは成形アルミナ支持体上に支持されている。しかしこの排ガスに対してその操作温度で不活性なその他の支持体も使用できる。

加熱および磨砕により形成させられた場合には本発明において使用される触媒化合物は結晶

性粉末の形で得られる。特に加鉛燃料を使用して操作されている内燃機関の排ガス処理に使用するに有効なそして耐久性ある触媒は、この粉末をアルミナ支持体上に支持させた場合に得られる。この触媒粉末はこれを支持体に結合させる結合剤と一緒に金表面をコーティングするに充分な量(通常支持体の2~25重量%の量)でその表面に適用すべきである。

本発明をして下の実施例により更に説明する。

例 /

触媒組成物の製造

10.96gのランタン酸化物(La_2O_3)、24.8gの炭酸ストロンチウム(SrCO_3)、8.00gの炭酸コバルト(CoCO_3)および2.24gの酸化ルテウム(RuO_2)を混合し、そして均一になるまで磨砕および混合しそしてこの混合物を空気中でガラスウール殻で閉じた「ヴィコール」(商品名)シリカチューブ内の白金ポート中で950~1000°Cに約4日間、その間この混合物を時々再磨砕しそして再混合しつつ、加熱することによつて、公称組成($\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}$)

$[\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_3$ の金属酸化物を製造した。この混合物の加熱の間に、このチューブのより冷い部分またはチューブの端のガラスウール殻中に酸化ルテウムの揮発物またはその炭化物の有意な証査はなかつた。得られた組成物を磨砕し、そして325メッシュユナイター標準篩スクリーンを通過させた。

支持体への触媒組成物の適用

1gの「デイスベル」Mアルミナ分散剤兼結合剤を3滴の市販濃塩酸を含む水/7mlと混合した。この混合物に前記の触媒組成物($\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}$) $[\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_3$ 7.5gを加えて安定なチタソトロビスラリーを得た。「トルベックス」の商品名で販売されている貫通セルを有するアルミナセラミックスハネーカムシリンダーを水中に浸す。577g重量のこのシリンダーは直径および厚さが約2.5cmであり、そして公称によれば1/6インチのセルサイズ、0.018インチの壁の厚さ、50%の開放面積、1平方インチあたり253個の六角孔および1立方フィートあたり462平方

フィートの公称幾何学的表面積を有していた。この水に浸したシリンダーを触媒組成物のスラリー中に浸し、大過剰のスラリーをこのシリンダーに空気を吹きつけることによつて除去し、このシリンダーを乾燥させ、そして触媒組成物および結合剤でコーティングされたシリンダーを約30分間マツフル炉中で約700℃に加熱した。冷却した支持体を再びスラリー中に浸し、大過剰のスラリーを吹付けにより除去し、乾燥させ、そして次いで約2時間マツフル炉中で約650℃に加熱した。触媒組成物および結合剤を付着させたこの支持体は7.74gの重量であり、すなわち乾燥非コーティング支持体よりも2.5%重量増加していた。これは幾何学的表面積1cm²あたり約0.0106gの触媒組成物と結合剤とを含有していた。

一酸化炭素による窒素酸化物の還元における触媒活性

$[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_3$ および結合剤でコーティングした「トルグエックス」セラミックスハ

あることが発見された。この触媒温度は600℃で触媒室に入るガスに関しては約660℃であつた。これらの結果のプロットによる平滑な曲線から、窒素酸化物の変換は約3/5℃では25%、約340℃では50%そして約390℃では90%であること、そして「ライト・オフ」温度(変換度が温度に関して急激に変化する曲線部分の外挿の温度軸との交点)は約280℃であると推定された。触媒でコーティングしたヘネーカムシリンダーを約900℃に1/6時間および2/6時間加熱した後のこの「ライト・オフ」温度および25%、50%および90%変換の温度は、例1記載の組成物の触媒活性の評価からの同様のデータと共に表1中に与えられている。

一酸化炭素の酸化における触媒活性

前記の $[\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}]\text{O}_3$ でコーティングした「トルグエックス」シリンダーの一酸化炭素酸化における触媒活性を同様な装置中で、そして同様の方法で測定した。約1,000ppm

ヘネーカムシリンダーを、公称2.5cmの内径、2.5cmの高さおよび1/23cm³の体積を有するステンレススチール室中に仕込んだ。約2000ppmの窒素酸化物および約1,000ppmの一酸化炭素を含有する窒素を約4,000hr⁻¹の公称時間単位空間速度そして1ポンド/平方インチゲージ圧で室を通過させた。この間供給ガスおよび触媒室はその触媒室に入るガスの温度が約90分間にわたつて約60℃から約600℃に上昇するように計画された方法で加熱された。導入および排出ガスの試料は周期的に取出した。これら試料中の窒素酸化物は二酸化窒素に酸化され、そして得られた気体混合物はビー・イー・ザルツマン氏の「Analytical Chemistry」26,1949~1955(1954)に記載の比色分析の修正法によつて分析された。触媒室通過における気体の窒素酸化物濃度の減少は、200℃の触媒室導入温度では無視しうるものであり、300℃では14.3%、400℃では97.1%、500℃では98.6%そして600℃では98.6%で

の一酸化炭素および1,000ppmの酸素を含有する窒素を触媒室に通過させ、そして導入および排出ガス混合物を「リンデ」13X分子篩の顆粒を含むカラムを使用してクロマトグラフィー的に分析した。一酸化炭素の変換は140℃の触媒室導入温度では66%、200℃では71%、245℃では54%、そして275℃および305℃では100%であることが発見された。触媒室導入温度275℃では、触媒の温度は330℃であつた。これらの結果のプロットの平滑な曲線から、一酸化炭素の変換は約250℃で25%、約260℃で50%、そして約270℃で90%であること、そして「ライト・オフ」温度は約245℃であることが推定された。触媒でコーティングしたヘネーカムシリンダーを約900℃に1/6時間および2/6時間加熱した後の「ライト・オフ」温度および25%、50%および90%変換の温度は、例2に記載の他の組成物の触媒活性の評価からの同様のデータと共に表1中に与えられている。

プロペンの酸化における触媒活性

前記の $[\text{Br}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$ および結合剤でコーティングした「トルグエックス」セラミツタヘネーカムシリンダーをマッフル炉中で約 900°C に1/6時間加熱した。次いでプロペンの酸化におけるこのシリンダーの触媒活性を同様の装置および同様の方法によつて測定した。約1300 ppmのプロペンおよび880 ppmの酸素を含有する窒素を触媒室中に通過させ、そして導入および排出ガスを80~100メツシュの「ポロパック」Qを含有するカラムを使用してクロマトグラフィー的に分析した。プロペンの交換は触媒室導入温度 190°C では79%、 285°C では89%、 385°C では99%、 505°C では78.0%、そして 600°C では94.6%であることが発見された。 505°C の触媒室導入温度では触媒の温度は 605°C であつた。これらの結果の平線をプロットから、プロペンの交換は約 250°C では25%、約 415°C では50%、約 490°C では75%そして約

565°C では90%であること、そして「ライト・オフ」温度は約 290°C であることが推定された。触媒でコーティングしたヘネーカムを約 900°C に2/6時間加熱した後のこの「ライト・オフ」温度および25%、50%および90%交換の温度は例2に記載の他の組成物の触媒活性の評価からの同様のデータと共に表1に与えられている。

表1
例1及び例2の組成物の触媒活性

組成物の温度 (900°C における時間)	例1			例2		
	0	1/6	2/6	0	1/6	2/6
触媒室の温度($^\circ\text{C}$)	280	280	285	265	265	265
「ライト・オフ」温度($^\circ\text{C}$)	315	315	315	300	300	300
25%交換温度($^\circ\text{C}$)	340	340	345	330	330	330
50%交換温度($^\circ\text{C}$)	390	390	390	375	375	375
90%交換温度($^\circ\text{C}$)						
酸化反応の温度($^\circ\text{C}$)	245	205	210	220	220	220
「ライト・オフ」温度($^\circ\text{C}$)	250	215	235	240	240	240
25%交換温度($^\circ\text{C}$)	260	230	260	255	255	255
50%交換温度($^\circ\text{C}$)	270	255	300	290	290	290
90%交換温度($^\circ\text{C}$)						
プロペンの酸化						
「ライト・オフ」温度($^\circ\text{C}$)	300	300	275	265	265	265
25%交換温度($^\circ\text{C}$)	350	350	260	465	465	465
50%交換温度($^\circ\text{C}$)	415	415	425	530	530	530
90%交換温度($^\circ\text{C}$)	565	565	590			

例 2

触媒組成物の製造

公称組成 $[\text{Br}_{0.2}\text{La}_{0.8}][\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}]\text{O}_3$ を有する金属酸化物を、35.8%の硝酸ランタン $(\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ 、44.5%の硝酸ストロンチウム $(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)$ および27.5%の硝酸コバルト $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ を約4Lの水に溶解させ、急速に攪拌しつつ約2Lの水中40.25%の炭酸カリウム (K_2CO_3) の溶液を迅速に加え、沈殿した炭酸塩混合物を分離し、この分離した炭酸塩を一晚 120°C で乾燥させ、14.0%の酸化ルテニウム (RuO_2) を加え、完全に混合し、マッフル炉中で約 1000°C に1時間加熱し、完全に粉碎且つ混合し、次いで約 950°C に4日間(この間その組成物を途中で3回粉碎且つ混合する)加熱することによつて製造した。得られた黒色組成物を粉碎し、325メツシュタイラー標準篩スクリーンを通過させた。それはX線蛍光スペクトルにより測定した場合40%のルテニウムを含有しており、これは式により示さ

れそして製造において混入された4.22モルタニウムに相当しうるものである。

別の製造法は、酸化ルテニウムを炭酸塩の沈殿混合物にその混合物を上澄液から分離する前に加えた場合に同等の組成物が得られることを示した。

前記触媒組成物 $(\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8})(\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1})\text{O}_3$ のX線回折パターンは、この組成物が LaCoO_3 のものに似た灰チタン石タイプの構造を有する単一相のものであることを示した。このパターンから計算されたセル寸法の厳密さは、部分的には、小割合のストロンチウムおよびルテニウムの LaCoO_3 への導入を反映するブロードのそして/または弱い線のパターン中の存在によつて低下されていた。X線パターンの線のあるものから計算された結晶セル寸法は、化学式単位当り5639立方オングストロームのセル体積を示した。この値は、既知の相当する灰チタン石 LaCoO_3 (セル体積55960)、 $\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{0.05}$ (セル体積5613) および SrRuO_3 (セル体積

6045)の寸法とは有意に異なっている。異なつたセル体積は $\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{O}_{0.05}$ 結晶構造中への少量のルテニウムの導入による結晶セルの予期された拡大を反映している。

支持体への適用

539の「ジスバル」Mアルミナ分散剤兼結合剤、3%の市販濃硫酸、および453%の水中の20%の触媒組成物を含有する濃チクソロビースラリーを使用して、例2に実質的には記載されている「トルグエックス」アルミナセラミックハネカム片に前記の触媒組成物 $(\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8})(\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1})\text{O}_3$ を適用した。このセラミックハネカム片には二つのタイプがあつた。1片は例1に記載のものと同様であり、そして6片は、それぞれ直径約5.0mm、厚さ2.5mmそして約34%の重さであり、公称セルサイズ1/8インチ、壁厚さ0.03インチ、開放部面積60%、大約六角の孔1個当りの面積0.01平方インチおよび1立方フィート当り384平方フィートの幾何的表面積を有していた。乾燥

させそして加熱コーティングした片は乾燥未処理片よりも約20%重かつた。より大なるコーティング片は幾何的表面積/cm²当り約0.0127%の触媒組成物を、そしてより小さな片は約0.0107%の触媒組成物を含有していた。一酸化炭素による窒素酸化物の還元における触媒活性

組成物 $(\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8})(\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1})\text{O}_3$ および結合剤でコーティングされた前記「トルグエックス」アルミナセラミックハネカムシリンダーの一酸化炭素による窒素酸化物の還元および一酸化炭素の酸化における触媒活性を実質的には例1に記載されているようにして測定した。「ライト・オフ」温度および25%、50%および90%変換温度は表1に与えられている。

自動車排ガスに関する触媒活性

全量で246%の、 $(\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8})(\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1})\text{O}_3$ および結合剤でコーティングした「トルグエックス」アルミナセラミックハネカムの6個の大きい方の片を、電子スパーク点火系を有しそし

て大型ファンを付した「コーラー」モデルK91単気筒ガソリンエンジン(8.86立方インチ排気量、公称4馬力)の排気口にボルトで止めた絶縁されたステンレススチール室中に設置した。空気/燃料比約13.9で、鉛無添加の特級ガソリンに、1ガロン当り20%の鉛を、通常量のエチレンジクロリドおよびエチレンジブロミド清掃剤および燐、硫黄その他を含む添加剤の典型的な組合せ物を含有する市販特級高性能SAE40番潤滑油含有「モーターミックス」四エチル鉛アンチノック化合物として加えたものを使用して、毎分3000回転で操作した。このエンジンは約300時間ごとにオーバーホールされた。これらの操作条件下では、排ガス温度は690~750℃(典型的には720℃)であつた。そして触媒室を通過する排気ガスの公称気体時間空間速度は約18,000 hr⁻¹であつた。この排ガスは、約28%の一酸化炭素、0.1%窒素酸化物および0.9%の酸素を含有していた。排気ガス中の水の大部分を氷浴で冷却したトラ

ツブ中で凝縮させそして残存ガスを小さい孔のフィルターを通過させて含有されている粒状物質を除いた後に窒素酸化物を例ノに記載のようにして測定し、そして一酸化炭素および酸素はクロマトグラフィー的に測定した。

これら条件下に定常状態操作を100時間それぞれ行なつた後、空気/燃料比を増加させて、過剰 O_2 (%) = 測定 O_2 (%) - 0.5 [測定 CO (%)] として定義される過剰酸素約3%を排ガス中に持たせしめた。エンジンおよび触媒を平衡温度に保つておき、そして窒素酸化物および一酸化炭素の変換を測定した。この方法を空気/燃料比を段階的に低下させて、過剰 CO (%) = 測定 CO (%) - 2 [測定 O_2 (%)] で定義される過剰一酸化炭素約3%を排ガスが含有するようになるまで反復した。このようにして100時間間隔毎に異なつた排ガス組成物を使つて測定された窒素酸化物および一酸化炭素の変換は表Ⅱに示されている。触媒の温度は定常状態操作の間は典型的には820℃であつた。1000時

間後、その触媒は223gの重さであつた。これは触媒室からの23gの鉛損失を表わしていた。1000時間試験の間に消費されたガソリンは468gの鉛を含有していた。この試験の間全部で3075gの補充の油がエンジンクランクケースに加えられた。

表Ⅱ

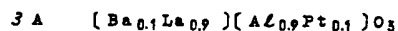
自動車排ガスに関する触媒活性 (実施例2)

露出時間	変 換 百 分 率	
	1%過剰 O_2 による CO の変換 %	1%過剰 O_2 による NOx の変換 %
0	93	99
100	100	99
200	100	99
300	97	99
400	93	99
500	90	98
600	92	96
700	88	95
800	86	95
900	84	95
1000	82	94

例 3

触媒組成物の製造

公称組成



を有する金属酸化物を製造しそしてこれらを実質的には例ノに記載の方法によつてそして表Ⅱに与えられている成分、加熱時間および温度を使用して表Ⅱに与えられている量の組成物をセラミックハネカム上に得ることによつてコーティングした。これら金属酸化物のX線回折パターンは次のものを示した。

3A 主成分は拡大 $LaAlO_3$ 反チタン石格子を有する。約5%を超えない La_2O_3 および金属状態の白金0.2%以下。

3B 本質的には $[Sr_{0.2}La_{0.8}][Co_{0.9}Pd_{0.1}]O_3$ (例4D) のものと同一のパターンであつて、 La_2O_3 、 Co_2O_3 、 CoO 各々の約0.2%以下の存在を示し、そして検出しうる金属状態の白金はない。

触媒活性

支持体上で約900℃で更に100時間この組成物を加熱する前および加熱する後において例ノに記載の方法により測定された一酸化炭素による窒素酸化物の還元、一酸化炭素の酸化およびプロパンの酸化におけるこれら組成物の触媒活性は、表Ⅲのデータに示されている。

表Ⅲ

組成物の製造

成 分	使用された成分の量	
	実施例3A	実施例3B
酸化バリウム BaO	1.43	--
炭酸ストロンチウム $SrCO_3$	--	16.42
酸化ランタン La_2O_3	13.33	72.72
酸化アルミニウム Al_2O_3	4.18	--
炭酸コバルト $CoCO_3$	--	59.66
酸化白金 (83.37%Pt) $PtO_2 \cdot xH_2O$	2.19	--
酸化パラジウム (74.18%Pd) $PdO \cdot xH_2O$	--	8.00
炉中での加熱日数	4*	4
炉温度 (℃)	900	900
支持体上の組成物および結合剤%	3.53	14.5

- * 次いで粉碎し且つスクリーンを通過させる前に1400℃で60時間加熱

表 Ⅲ
組成物の触媒活性

	3A	3B	3B
900℃における時間	0	0	100
窒素酸化物の還元			
ライト・オフ(℃)	320	280	360
25%変換(℃)	370	310	395
50%変換(℃)	425	465	430
90%変換(℃)	510	540	485
一酸化炭素の酸化			
ライト・オフ(℃)	305	290	230
25%変換(℃)	320	320	235
50%変換(℃)	340	350	260
90%変換(℃)	370	400	290
プロペンの酸化			
ライト・オフ(℃)	420	385	335
25%変換(℃)	490	505	425
50%変換(℃)	550	-	515
90%変換(℃)	-	-	-

オングストロームのセル体積を示した。90

% LaAlO_3 (単位セル体積5446立方オングストローム) および10% SrRuO_3 (単位セル体積6045立方オングストローム) の固溶液は、5505立方オングストロームの単位セル体積を有していると計算される。

4C 拡大した LaFeO_3 タイプの灰チタン石結晶構造、二成分金属酸化物の徴候を示さない。

4D 拡大した格子を有する LaCoO_3 タイプ結晶構造、灰チタン石 $(\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8})(\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1})\text{O}_3$ (例2) のものと実質的に同一のX線回折パターンを有する。

触媒活性

支持体上でこれらの組成物を更に100時間約900℃で加熱する前およびその後の、例1に記載の方法により測定したこれら組成物の一酸化炭素による窒素酸化物の還元、一酸化炭素の酸化およびプロペンの酸化における触媒活性は、表Ⅲ中のデータに示されている。

例 4

触媒組成物の製造

次の公称組成

- 4A $(\text{Sr}_{0.06}\text{La}_{0.94})(\text{Al}_{0.80}\text{Co}_{0.16}\text{Ru}_{0.04})\text{O}_3$
 4B $(\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.9})(\text{Al}_{0.9}\text{Ru}_{0.1})\text{O}_3$
 4C $(\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.7})(\text{Fe}_{0.9}\text{Ru}_{0.1})\text{O}_3$
 4D $(\text{Sr}_{0.2}\text{La}_{0.8})(\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1})\text{O}_3$

を有する金属酸化物を、実質的に例1に記載されたようにして、そして表Ⅴに与えられている成分を使用し、記載の時間および温度で加熱しそしてセラミックハネカム上に記載の組成物の数を増やすことによつて「トルグエックス」アルミナセラミックハネカム支持体上にコーティングした。これら金属酸化物のX線回折パターンは次のことを示した。

4A LaAlO_3 様の歪んだ灰チタン石結晶構造、コバルト尖晶石 CoAl_2O_4 の存在を示さない。

4B LaAlO_3 のものに似た灰チタン石タイプの構造を有する単一相、いくつかの線から計算した結晶セル寸法は式単位当たり5510立方

表 V
組成物の製造

成 分	使用される成分の%			
	4A	4B	4C	4D
硝酸ストロンチウム SrCO_3	6.24	4.5	2.50	40.75
硝酸ランタン $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	--	--	--	51.88
硝酸ランタン $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	200	76.2	119	--
硝酸アルミニウム $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	147.4	--	--	--
硝酸アルミニウム $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	--	66.0	--	--
硝酸コバルト $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	29.9	--	--	40.75
硝酸第二鉄 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	--	--	14.3	--
塩化ルテニウム $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (39.7% Ru)	50.2	5.0	10.0	--
塩化ロジウム $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (40% Rh)	--	--	--	40.0
炭酸カリウム (K_2CO_3)	234.96	95.6	165.9	63.3
炉中での加熱日数	4	4	4	4
炉温度 (℃)	1000	950	950	950
支持体上の組成物プラス結合剤%	15.4	16.2	16.7	21.1

表 V
組成物の触媒活性

	4A		4B		4C		4D	
	0	100	0	100	0	100	0	100
窒素酸化物の還元								
ライト・オフ (℃)	265	290	200	290	310	305	200	300
25%変換 (℃)	300	330	250	325	330	330	225	355
50%変換 (℃)	335	370	305	355	355	360	250	380
90%変換 (℃)	385	435	380	410	390	405	295	435
一酸化炭素の酸化								
ライト・オフ (℃)	195	270	245	220	290	265	250	210
25%変換 (℃)	245	300	265	300	310	295	270	225
50%変換 (℃)	275	325	285	325	325	325	290	240
90%変換 (℃)	325	375	315	355	355	370	325	295
プロパンの酸化								
ライト・オフ (℃)	305	405	310	340	325	315	225	310
25%変換 (℃)	380	480	340	430	405	405	395	390
50%変換 (℃)	410	555	355	510	460	480	490	445
70%変換 (℃)	510	-	455	-	-	-	-	-

5. 添付書類の目録

明 細 書	1 通
特 許 証	1 通
上 申 書 (優先権主張宣言)	1 通
委任状及び法人国籍証明書並びにそれらの訳文	各 1 通
優先権主張の爲の第 1 国出願証明書 (但し原明 細書添付) 及びその訳文 3 件	各 1 通 追完
願 書 副 本	1 通

THIS PAGE BLANK (USPTO)